(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234911

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

	/12 L /04 L L	設別記号 - QP・ - DW - DX - ED - LE	庁内整理番号 9167-4 J 9166-4 J 9166-4 J 9166-4 J 7308-4 J	FΙ						技術表示箇所
			審査請求	未請求	請求項	∮の数2	OL	(全	6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平5-	-21320		(71)	出願人		1466 .斯化学	快式会		
(22)出願日	平成5年	(1993) 2月	9 ⊟	(72)	発明者	東京都 深谷 神奈川	千代田 良男 県平塚i	区丸の 市東八	一 为2丁 番5丁	35番2号 36番2号 三 チックスセンタ
				(72) š	诺明者	神奈川	県平塚市			目6番2号 三 チックスセンタ
										最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 大型成形品に好適な、流動性、耐熱性、耐衝 撃性の物性バランスの良好なポリフェニレンエーテル系 樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂15~50重量部、(B) アルケニル芳香族化合物の重合体15~60重量部、(C) (C-1) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%を越える樹脂の少なくとも一種と(C-2) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック、Cとも一種との組合せを合計で10~20重量部、

(D) グラフト効率の高い、エチレン系(共) 重合体-芳香族ビニルグラフト重合体 1~20重量部からなる樹 脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ポリフェニレンエーテル樹脂15~50重量部、(B)アルケニル芳香族化合物の重合体15~60重量部、(C)(C-1)A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)またはその水素添加物であってAの含有量が50重量%を越える樹脂の少なくとも一種と(C-2)A-B-A型ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)またはその水素添加物であってAの含有量が50重量%以下の樹脂の少なくとも一種との組合せを合計で10~20重量部、(D)グラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体一芳香族ビニルグラフト重合体1~20重量部からなる樹脂組成物。

【請求項2】(D) エチレン系(共) 重合体-芳香族ビニルグラフト重合体が、ポリオレフィンにラジカル共重合性有機過酸化物の一種または二種以上の混合物、芳香族ビニル単量体及びラジカル重合開始剤の共存下、ビニル芳香族単量体の重合体と混練して得られるグラフト効 20率の高い、ポリオレフィン-芳香族ビニルグラフト重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車の内装パネル等の大型成形品に好適な、流動性、耐熱性、耐衝撃性 (特に低温耐衝撃性)の物性バランスの良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は、その耐 30 熱性が良好なことから広く産業分野で利用されている。 しかし、流動性の不足により、この樹脂の単独での使用 は殆どなされていない。この欠点を補うべく、ポリスチ レン樹脂とのポリマーアロイが、変性PPEとして一般 に使用されている。この樹脂は、実用上、耐衝撃性が不 足しており、これまで多種多様な弾性体(エラストマ 一)を添加して本来の特性を損なう事無く、耐衝撃性を 向上させることが試みられて来ている。このエラストマ 一の代表的なものとして、アルケニル芳香族化合物Aと 共役ジエン化合物BのA一B-A型トリブロック共重合 40 体またはその水素添加物があげられる。この一連のエラ ストマーは種々の分子量のものが市販されているがこれ らの添加により実用上の物性をバランス良く実現される までには至っていない。これを補う目的で、上記A-B - A型のエラストマーにポリオレフィン樹脂を加え、耐 衝撃を向上させることが、米国特許4、166、05 5、同4、239、673等にて提案されているが、相 溶性が不足しており未だ不十分である。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述 50

した問題点、即ち自動車の内装パネル等の大型成形品に 適した材料に求められている、流動性、耐熱性、耐衝撃 性(低温衝撃)をバランス良く実現する事である。

2

[0004]

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するに当たって、添加するエラストマーとベースポリマーの相溶性と物性上の添加効果について広範囲に検討を加えた。その結果A成分を特定範囲含有する、二種のA-B-A型トリブロック共重合体またはその水添物と後述の特定な製法で得られるグラフト効率の高いエチレン系(共)重合体一芳香族ビニルグラフト重合体を、ポリフェニレンエーテル系樹脂に添加することにより、大型成形品に好適な物性バランスの良い材料を得るに至り、本発明を完成した。

【0005】すなわち本発明は、(A)ポリフェニレンエーテル樹脂15~50重量部、(B)アルケニル芳香族化合物の重合体15~60重量部、(C)(C-1)A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%を越える樹脂の少なくとも一種と(C-2)A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%以下の樹脂の少なくとも一種との組合せを合計で10~20重量部、(D)グラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体一芳香族ビニルグラフト重合体1~20重量部からなる樹脂組成物である。

【0006】本発明に用いられる(A)ポリフェニレンエーテル樹脂(以下適宜PPEと略す)は、一般式 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_3 & R_1 \\
\hline
R_2
\end{array}$$

(式中、R1は炭素数1~3の低級アルキル基、R2、R3は水素原子または炭素数1~3の低級アルキル基である。)で表される構造単位を主鎖に持つ重合体であって、ホモポリマーであってもコポリマーであっても良く、例えば、ポリ(2、6ージメチルー1、4フェニレン)エーテル、ポリ(2、6ージプロピルー1、4フェニレン)エーテル、ポリ(2、6ージプロピルー1、4フェニレン)エーテル、ポリ(2、6ージプロピルー1、4フェニレン)エーテル等があげあれるが、特に、ポリ(2、6ージメチルー1、4フェニレン)エーテル、2、6ージメチルフェノールと2、3、6ートリメチルフェノール共重合体が好ましい。

【0007】本発明に用いられる(B)アルケニル芳香

3

族化合物の重合体は、次の一般式で示される構造単位を *である。 その重合体中に少なくとも25重量%以上包含する樹脂* 【化2】

(式中、R1 は水素原子または低級アルキル基、Z はハロゲン原子または低級アルキル基を示し、p は 0 または 10 $1\sim3$ の整数である。)

具体的な例としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンー クジエンーアクリルニトリルコポリマー、スチレンー αーメチルスチレンコポリマー、スチレン一無水マレイン酸コポリマー、スチレンーメチルメタアクリレートコポリマー、エチレンースチレンコポリマー、エチレンープロピレンーブタジエンースチレンコポリマー等が挙げられる。このうち特に耐衝撃性ポリスチレンが好ましく、この耐衝撃性ポリスチレンには、ポリブタジエン、ブタジエンースチレン共重合体ゴム、あるいはEPDM等のゴム成分で変性されたゴム変性ポリスチレンが含まれる。

【0008】本発明に用いられる(C)A-B-A型ブ ロック共重合体とは、アルケニル芳香族化合物の重合ブ ロックAと共役ジエン炭化水素化合物の重合ブロックB から成るトリブロック共重合体またはその水素添加物で あり、互いにAの含有率の異なった少なくとも二種以上 を添加する。即ち、(C-1) A成分の含有量が50重 量%を越えるA-B-A型ブロック共重合体、好ましく 30 は60~80重量%のA-B-A型ブロック共重合体か ら少なくとも1種、(C-2) A成分の含有量が50重 量%未満のA-B-A型ブロック共重合体、好ましくは 20~40重量%のA-B-A型ブロック共重合体から 少なくとも1種が選択される。これらのA-B-A型ブ ロック共重合体の分子量は特に限定されるものではない が、物性バランス上、前者については7万~20万が、 後者については10万~30万のものが好ましい。これ らの具体的な例として、スチレンーブタジエンースチレ ン共重合体の水素添加物 (以下SEBSと略記する) 、 スチレンーイソプレンースチレン共重合体の水素添加物 (以下SEPSと略記する)があげられる。(C-1) としてはセプトン2104、(C-2)としてはクレイトン G1651、セプトン4055などの商品名にて市販されてい る。

【0009】本発明に用いられる(D)グラフト効率の には、粉末状のものが好ましい。芳香族ビニル化合物の高い、エチレン系(共)重合体一芳香族ビニルグラフト 重合体とは、スチレンまたはハロゲン原子もしくは低級 アルキル基で置換されたスチレンの重合体である。具体合物をグラフトさせた樹脂組成物であって、たとえばグ 的には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ラフト前駆体を高温下に付加重合体と混練する事によっ 50 ジメチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチ

て得られる。前記グラフト前駆体とは、エチレン系

4

(共) 重合体100重量部を水に懸濁せしめ、これとは 別に芳香族ビニル単量体5~400重量部に、ラジカル (共) 重合性有機過酸化物の一種または二種以上の混合 物を前記芳香族ビニル単量体100重量部に対して0. 1~10重量部、およびラジカル開始剤を芳香族ビニル 単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物の合量10 ○重量部に対し○. ○1~5重量部とを溶解せしめた溶 液を加え、ラジカル開始剤の分解が実質的に起こらない 条件で好ましくは60~65℃に加熱し、芳香族ビニル 単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカ ル開始剤をエチレン系 (共) 重合体に含浸せしめ、ビニ ル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物およびラ ジカル開始剤がそれぞれ使用量の50%以上含浸された 時、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、好ましくは8 0~85℃にて芳香族ビニル単量体とラジカル (共) 重 合性有機過酸化物とをエチレン系 (共) 重合体中にグラ フト共重合せしめて得られる樹脂組成物である。

【0010】得られたグラフト前駆体は、付加重合体と溶融混練される。以上の操作によりグラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体一芳香族ビニルグラフト重合体が得られる。ここで、エチレン系(共)重合体とは、エチレンの単独重合体またはエチレンとプロピレンなどのオレフィンとの共重合体である。エチレン系

(共) 重合体の好ましい例としては、低密度エチレン重合体が挙げられる。この低密度エチレン重合体の密度は $0.910\sim0.935\,\mathrm{g/c\,m^3}$ のもが好ましく、具体的には、高圧重合法で得られるエチレン単独重合体、エチレンと密度調整のための α ーオレフィン、例えばプロピレン、ブテンー 1 との共重合体があげられる。

【0011】この低密度エチレン重合体の形状は、粒径 1~5 mmのペレット状でも、又、粉末状でも良い。これらはグラフト化前駆体中の低密度エチレン重合体の配合割合により使い分けることが好ましい。例えばグラフト化前駆体中の低密度エチレン重合体が50重量%以上である場合は、ペレット状、50重量%未満である場合には、粉末状のものが好ましい。芳香族ビニル化合物の重合体とは、スチレンまたはハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されたスチレンの重合体である。具体的には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチ

6

レン、aーメチルスチレン、aーエチルスチレン等の重 合体を挙げることができる。この重合体の重量平均分子 量は、1万~20万が好適である。

【0012】また、ラジカル(共)重合性有機過酸化物 とは、次の化3または化4で表される化合物である。具* * 体的には、 t ープチルペルオキシアクリロイロキシエチ ルカーボネート、tープチルペルオキシアリルカーボネ ートを好ましいものとして例示する事ができる。

[化3]

$$CH_{2} = C - C - O - (CH_{2} - CH - O)_{m} - C - O - O - C - R_{5}$$

$$\begin{matrix} R_{3} \\ C - C - O - (CH_{2} - CH - O)_{m} - C - O - O - C - R_{5} \\ R_{1} & O & R_{2} \end{matrix}$$

(式中、R1は水素原子または炭素数1~2のアルキル 基、R2は水素原子またはメチル基、R3及びR4は各 々炭素数1~4のアルキル基、R5は炭素数1~12の アルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ま※ ※たは炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。mは 0、1または2である) 【化4】

$$CH_2 = C - CH_2 - O - (CH_2 - CH - O)_n - C - O - O - C - R_{10}$$
 $R_5 O R_7 O R_0$

(式中、R6は水素原子または炭素数1~4のアルキル 々炭素数1~4のアルキル基、R10は炭素数1~12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基ま たは炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。 nは 0、1または2である。)

また、ラジカル開始剤としては、ベンゾイルパーオキシ ドなどの公知のラジカル開始剤が使用される。

【0013】得られたグラフト前駆体は、付加重合体と 溶融混練することによりグラフト効率の高い、エチレン 系 (共) 重合体-芳香族ビニルグラフト重合体が得られ る。ここで、付加重合体とは、エチレンの単独重合体ま 30 たはエチレンとプロピレンなどのオレフィンとの共重合 体、またはスチレンまたはハロゲン原子もしくは低級ア ルキル基で置換されたスチレンの重合体のいずれか一方 または双方から成る重合体である。付加重合体の重量平 均分子量は、2万~20万が好適である。

【0014】本発明のグラフト重合体について、使用す るエチレン系(共)重合体と付加重合体の比率は特に限 定されるものではないが、エチレン系 (共) 重合体の割 合が両者の合量に対して15~85重量%が好ましく、 25~70重量%がより好ましい。相溶性を考慮する と、30~50重量%が最も好ましい。本発明で使用す るグラフト重合体はグラフト効率が高いのが特徴であ る。グラフト効率を(グラフト化した芳香族ビニル単量 体)/(使用した芳香族ビニル単量体)×100 で表す と、本発明のグラフト重合体のグラフト効率は50~6 0%に達し、通常のグラフト重合体のグラフト効率(約 10%) を大きく上回る。好ましいエチレン系(共)重 合体-芳香族ビニルグラフト重合体としては、モディパ 一の商品名で市販されているものが挙げられる。

【0015】本願発明の樹脂組成物は、一般に熱可塑性 50

樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造す 基、R7は水素原子またはメチル基、R8及びR9は各 20 ることができる。例えば、樹脂組成物を構成する成分を タンブラーなどの混合機で混合し、一軸または二軸の押 出機を使用して混練し、押出成形して、ペレット状など として製造することが可能である。

> 【0016】本発明の樹脂組成物には、ハロゲン系、含 りん系等の難燃剤、各種の顔料、紫外線吸収剤、あるい は、ガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤材を加えても よい。

[0017]

【実施例】実施例をもって更に具体的に説明するが、本 発明はこれに制限されるものではない。本発明のPPE 系樹脂組成物の物性確認は下記の方法で行った。

成形方法:表1、2 に示した配合割合のPPE樹脂組 成物をタンプラ型ブレンダーで10分間混合し、東芝性 二軸押出機TEM35型にてバレル設定温度270~2 90℃で溶融混練を行いペレット化した。このペレット を90℃で5時間乾燥後、型締め圧50トンの成形機に て成形温度290℃で物性測定用試験片を成形した。 物性測定法 (表3、4に示す物性は以下の測定法によ った。)

40 Izod衝撃値: ASTM D-256に準じて、厚み 1/8"、ノッチ付き温度23℃及び-30℃で測定し た。 (Kg/cm²)

DTUL: ASTM D-648に準じて、厚み1/ 4"、荷重18.6Kg/cm²で測定した。(℃) 流動長:日本製鋼所(株)製 J100SA-2型成形 機にて、シリンダー温度290℃、射出圧1000Kg /cm², 厚み2mm, 幅20mmのパーフロー長 (m m)を測定した。

外観:上記の流動長を測定した試料片にて、ゲートの層 剥離状況を観察し以下の様にランク付けした。

7

〇:層剥離無し

△:層剥離程度軽微 ×:層剥離程度顕著

【0018】 実施例1

PPE (三菱ガス化学 (株) 製、25℃クロロホルム中での極限粘度 0.45) 40重量部、耐衝撃性ポリスチレン樹脂 (三菱化成ポリテック (株) 製、商品名ダイヤレックスHT478) 49重量部、水添SEPS一A (クラレ (株) 製、商品名セプトン2104) 5重量 51、部、水添SEPS一B (クラレ (株) 製、商品名セプト 10 した。ン4055) 3重量部、LDPE一gーPS (日本油脂(株) 製モディパーA一1101) 3重量部、安定剤ーは検り、スミライザーBHT) 0.2重量部、安定剤ー2 (SANDO2 (株) 製、サンドスターブP-EPQ) 0.2重量部を配合し、上記条件にて 果を表表 1000 は 1000 に 1000 に

【0019】 実施例2

実施例1で耐衝撃性ポリスチレン樹脂として、HT478と三菱化成ポリテック製GPPS、商品名ダイヤレックスHF77との1:1の混合品を配合した以外は実施20例1と同様とした。

【0020】実施例3

実施例2で用いたポリスチレン樹脂の混合比を2:1に した。これ以外は実施例1と同様とした。

【0021】実施例4

PPE (実施例1で用いたもの) 35重量部、対衝撃性ポリスチレン樹脂 (実施例1で用いたもの) 40重量部、水添SEPS-A、7重量部、水添SEPS-B、8重量部、 LDPE-g-PS、10重量部、他は実施例1と同様とした。

【0022】比較例1

実施例1でモディパーの代わりに、EPR ((株) EX XON製、商品名ビスタロン878P)を3重量部配合した。他は実施例1と同様とした。

*【0023】比較例2

PPE (実施例1で用いたもの) 40重量部、ポリスチレン樹脂 (実施例1で用いたもの) 60重量部と安定剤1、2を実施例1と同様に配合した。

8

【0024】比較例3

PPE (実施例1で用いたもの) 40重量部、ポリスチレン樹脂 (実施例1で用いたもの) 55重量部、水添SEBS ((株) SHELL製、商品名クレイトンG1651、5重量部、安定剤1、2を実施例1と同様に配合した。

【0025】比較例4

比較例3でポリスチレン樹脂52重量部、水添SEBS (SHELL製 商品名クレイトンG1651)を8重量部配合した。以上の配合表を表1、2に、物性評価結果を表3、4に示した。表中の各成分を表す記号につき、以下に記述する。

A-1) PPE樹脂 (三菱ガス化学 (株) 製、25℃クロロホルム中での極限粘度 0.45)

B-1) HIPS (三菱化成ポリテック (株) 製、ダイヤレックスHT478)

B-2) HT478とGPPS (三菱化成ポリテック (株) 製、ダイヤレックスHF77) とを1対1で混合したもの。

B-3)上記HIPSとGPPSとを2対1で混合したもの。

C-1) 水添SEPS (セプトン2104)

C-2-1) 水添SEPS (セプトン4055)

C-2-2) 水添SEBS (クレイトンG1651)

D-1) LDPE-g-PS (モディパーA1101)

30 E-1) EPR (ビスタロン878P)

S-1) スミライザーBHT

S-2) サンドスタープP-EPQ

[0026]

【表1】

表 1

成分	<u> 実施例1</u>	実施例2	実施例3	実施例4
A - 1	4 0	4 0	4 0	· 35
B - 1	4 9	0	О	4 0
B-2	0	5 0	O	0
B - 3	0	0	5 0	0
C-1 .	5	5	5	7
C - 2 - 1	3	3	3	8
D - 1	3	2	2	1 0
S - 1	0.2	0.2	0.2	0.2
S-2	0. 2	0. 2	0. 2	0.2

[0027]

※ ※【表2】

表 2

成 分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A - 1	4 0	4 0	40	4 0
B - 1	4 9	6 0	5 5	5 2

		(6)		特開平6-2349	1 1
9				10	
C-1	5	0	0	О	
C - 2 - 1	3	O	0	O	
C - 2 - 2	0	0	5	8	
E-1	3	0	0	0	
S-1	0.2	0.2	0.2	0. 2	
<u>S-2</u>	0.2	0.2	0.2	0.2	

[0028]

* *【表3】

表 3

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
Izod	3 5	1 7	2 4	5.0
(23℃)				
Izod	1 2	7	10	2 0
(-30℃)				
バーフロー	2 1 0	2 3 5	220	170
DTUL	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 1 7
		O	O	Δ

[0029]

※ ※【表4】

表 4

	項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
-	X		FLEX DI Z	プレギス けい つ	10世紀 7月 4	
	Izod	5 0	1 1	1 7	2 0	
	(23℃)					
	Izod	2 0	6	8	1 0	
	(−30℃)					
	バーフロー	160	220	185	170	
	DTUL	1 1 8	1 1 9	120	120	
_	_ 外観	×	0	O	×	

[0030]

【発明の効果】本発明で得られる樹脂組成物は、流動 性、耐熱性、(低温) 耐衝撃性の物性バランスが良好で しかも、非相溶性のエラストマー添加の際に見られる、★30

★層剥離現象をも抑えた実用上価値の高いもので、自動車 の内装パネル材の様な、大型成形品に好適な材料であ

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号 庁内整理番号 技術表示箇所

C 0 8 L 53/02

LLY

7308-4 J

LLZ

7308-4 J

(72)発明者 村山 博

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ 一内

(72)発明者 島岡 悟郎

FI

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ

一内